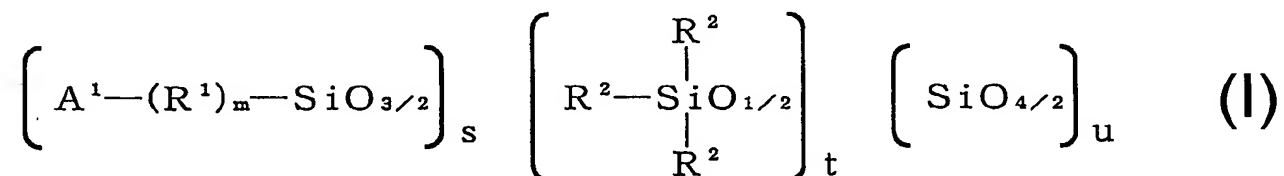




(57) 要約:

本発明のアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物は、下記の式で表され、重量平均分子量が500～500,000である。



式中、 A^1 は水酸基を有するか若しくはアルコキシ基を有するフェニル基、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 m は0又は1、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基、 s 及び u は正の数であり、 t は0又は正の数であって、 $0 \leq t/(s+u) \leq 1$ 且つ $0 < u/s \leq 5$ である。

明 細 書

珪素含有高分子化合物及びその製造方法並びに耐熱性樹脂組成物及び耐熱性皮膜

技術分野

[0001] 本発明は、珪素含有高分子化合物及びその製造方法並びに耐熱性樹脂組成物及び耐熱性皮膜に関し、更に詳しくは、アルカリ性溶液に可溶であり且つ新規な珪素含有高分子化合物及びその製造方法、並びに、他の新規な珪素含有高分子化合物及びこれを用いて得られるヒドロシリル化重合体を含有する耐熱性樹脂組成物、珪素含有高分子化合物の熱ヒドロシリル化反応により形成される耐熱性皮膜に関する。

本発明のアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物は、アルカリ現像レジスト材料等に有用である。

他の本発明の珪素含有高分子化合物は、エレクトロニクス分野、光機能材料分野等に有用である。

また、本発明の耐熱性樹脂組成物及び耐熱性皮膜は、その極めて高い耐熱性から、航空・宇宙材料、半導体用材料等として有用である。

背景技術

[0002] 従来、アルカリ可溶性珪素含有高分子化合物として、特許文献1に開示されたポリオルガノシリセスキオキサン、特許文献2に開示されたオルガノポリシロキサン等が知られている。

また、珪素含有化合物用いた耐熱性樹脂組成物として、特許文献3に開示された水素化オクタシリセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体、特許文献4に開示された含珪素硬化性組成物、特許文献5に開示された含シリセスキオキサンのポリマー等が知られている。

[0003] 特許文献1:特開昭62-96526号公報

特許文献2:特開平1-292036号公報

特許文献3:特開2000-265065号公報

特許文献4: 特開2001-89662号公報

特許文献5: 特開平9-296044号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記の特許文献1及び2に開示されたアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物は、分子量の大きい化合物が得られにくいという問題があった。

一方、特許文献3及び4に開示された耐熱性樹脂組成物は、窒素雰囲気下、1, 000°Cにおける重量損失率が5%以下となる耐熱性にまでは至っていない。また、特許文献3及び5に開示された耐熱性樹脂組成物は、単離が難しく極めて高価な水素化オクタシルセスキオキサンを原料として用いているため実用的でなく、また、加熱重合時に不飽和基を有する単量体が気化してアウトガスとなり、作業環境を汚染するといった問題があった。

[0005] 本発明は、分子量の大きい、新規なアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。

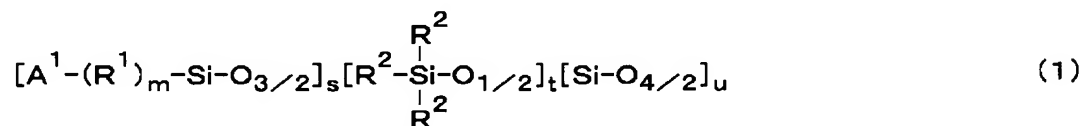
また、他の本発明は、高価な原料を用いることなく簡便な方法で、極めて高い耐熱性を有する硬化物が得られ、加熱しても作業環境を汚染するようなガスを発生しない新規な珪素含有高分子化合物、そのヒドロシリル化重合体を含む耐熱性樹脂組成物及び耐熱性皮膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は以下のとおりである。

1. 下記一般式(1)で表され、重量平均分子量が500〜500, 000であるアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物。

[化1]



〔式中、 A^1 は水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基、 R^1 は炭素数1〜4のアルキレン基、 m は0又は1、 R^2 は炭素数1〜4のアルキル基(1分子中の R

²は同種でも2種以上の異種の組み合わせであってもよい。)、s及びuは正の数であり、tは0又は正の数であって、 $0 \leq t/(s+u) \leq 1$ 且つ $0 < u/s \leq 5$ である。]

2. 上記一般式(1)において、 $0 \leq t/(s+u) \leq 0.2$ 且つ $0.2 \leq u/s \leq 5$ であり、室温において固体である上記1記載のアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物。

3. 上記一般式(1)で表されるアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物の製造方法であって、下記一般式(2)で表される加水分解性基含有オルガノシランsモル、下記一般式(3)で表される加水分解性基含有オルガノシランtモル及び下記一般式(4)で表される加水分解性基含有珪素化合物uモル[但し、s及びuは正の数であり、tは0又は正の数であって、 $0 \leq t/(s+u) \leq 1$ 且つ $0 < u/s \leq 5$ である。]を、加水分解共縮合反応させることを特徴とするアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物の製造方法。

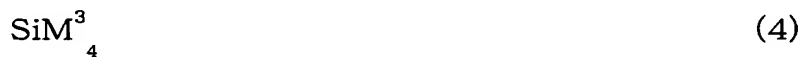


[式中、A¹は水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基、R¹は炭素数1〜4のアルキレン基、M¹は加水分解性基、mは0又は1である。]

[化2]



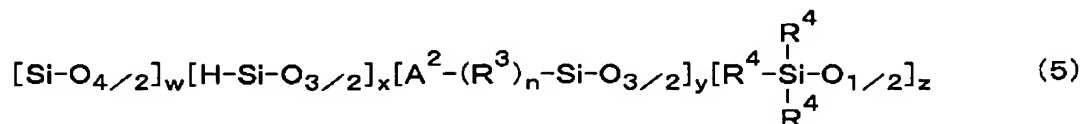
[式中、R²は炭素数1〜4のアルキル基、M²は加水分解性基である。]



[式中、M³は加水分解性基である。]

4. 下記一般式(5)で表され、重量平均分子量が500〜500,000である珪素含有高分子化合物。

[化3]



[式中、A²は炭素-炭素不飽和基を有する炭素数2〜10の有機基、R³は炭素数1〜

20のアルキレン基、炭素数6〜20の2価の芳香族基もしくは炭素数3〜20の2価の脂環式基、 n は0又は1、 R^4 はH原子もしくは炭素数1〜10のアルキル基(1分子中の R^4 は同種でも2種以上の異種の組み合わせであってもよい。)、 x 、 y は正の数であり、 w 、 z は0又は正の数であって、 $0 \leq z / (w + x + y) \leq 2$ 且つ $0.01 \leq y / (w + x) \leq 5$ である。]

5. 上記4記載の珪素含有高分子化合物におけるSi原子に結合するH原子と、上記4記載の珪素含有高分子化合物の他の化合物における炭素-炭素不飽和基との反応によるヒドロシリル化重合体を含有する耐熱性樹脂組成物。

6. 窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 25°C から $1,000^\circ\text{C}$ まで加熱したときの重量損失率が5%以下である上記5記載の耐熱性樹脂組成物。

7. 上記4記載の珪素含有高分子化合物の有機溶媒溶液を基材上に展開してなる被膜を熱ヒドロシリル化反応により硬化させた耐熱性皮膜。

発明の効果

[0007] 本発明のアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物は、特定の構造を有し、分子量が大きくても、アルカリ可溶性に優れる。また、特定の単位を所定量含有させることで、軟化点を広範囲にとることができ、レジスト材料等の用途において好適である。

本発明のアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物の製造方法は、特定の原料成分を用いることで、分子量の大きな化合物を容易に製造することができる。

[0008] 他の本発明の珪素含有高分子化合物は、特定の構造を有し、高い耐熱性を有し、加熱しても作業環境を汚染するようなガスを発生しない硬化物を得ることができる。

本発明の耐熱性樹脂組成物によると、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 25°C から $1,000^\circ\text{C}$ まで加熱したときの重量損失率を5%以下とすることができる。

本発明の耐熱性皮膜は、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 25°C から $1,000^\circ\text{C}$ まで加熱したときの重量損失率を5%以下とすることができる。

発明を実施するための最良の形態

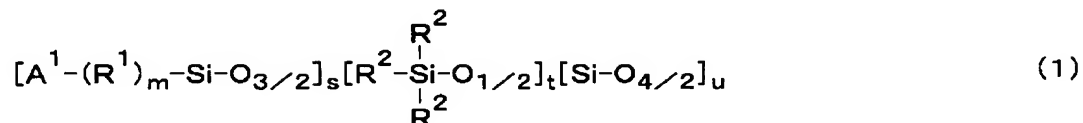
[0009] 以下、本発明を詳しく説明する。

1. アルカリ可溶性珪素含有高分子化合物

本発明のアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物(以下、「高分子化合物(I)」ともい

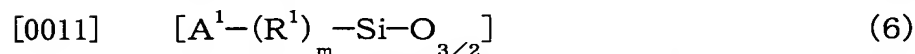
う。)は、下記一般式(1)で表され、重量平均分子量が500～500,000である。

[化4]



[式中、 A^1 は水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 m は0又は1、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基(1分子中の R^2 は同種でも2種以上の異種の組み合わせであってもよい。)、 s 及び u は正の数であり、 t は0又は正の数であって、 $0 \leq t/(s+u) \leq 1$ 且つ $0 < u/s \leq 5$ である。]

[0010] 本発明の珪素含有高分子化合物(I)は、上記一般式(1)で表されるように、下記一般式(6)で表される3官能性シロキサン単位と、下記一般式(7)で表される1官能性シロキサン単位と、下記式(8)で表される4官能性シロキサン単位とを含む。これらの単位は、各々、同一又は異なる如何なるシロキサン単位と結合していてもよい。



[式中、 A^1 は水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 m は0又は1である。]

[化5]



[式中、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基である。]



[0012] 上記一般式(1)及び(6)において、 A^1 は水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基であるが、このフェニル基に結合した水酸基もしくはアルコキシ基は、各々、1種単独であるいは2種以上を含んでよい。

A^1 の好ましい例として、オルトヒドロキシフェニル基、メタヒドロキシフェニル基、パラヒドロキシフェニル基、2,3-ジヒドロキシフェニル基、2,4-ジヒドロキシフェニル基、3,4-ジヒドロキシフェニル基、3,5-ジヒドロキシフェニル基、オルトメトキシフェニル

基、メタメトキシフェニル基、パラメトキシフェニル基、2, 3-ジメトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、オルトエトキシフェニル基、メタエトキシフェニル基、パラエトキシフェニル基、2, 3-ジエトキシフェニル基、2, 4-ジエトキシフェニル基、3, 4-ジエトキシフェニル基、3, 5-ジエトキシフェニル基、オルトイソプロポキシフェニル基、メタイソプロポキシフェニル基、パライソプロポキシフェニル基、2, 3-ジ-イソプロポキシフェニル基、2, 4-ジ-イソプロポキシフェニル基、3, 4-ジ-イソプロポキシフェニル基、3, 5-ジ-イソプロポキシフェニル基、オルト-tert-ブトキシフェニル基、メタ-tert-ブトキシフェニル基、パラ-tert-ブトキシフェニル基、2, 3-ジ-tert-ブトキシフェニル基、2, 4-ジ-tert-ブトキシフェニル基、3, 4-ジ-tert-ブトキシフェニル基、3, 5-ジ-tert-ブトキシフェニル基、2-メトキシ-3-ヒドロキシフェニル基、2-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル基、3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル基、3-メトキシ-5-ヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル基、2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル基、3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル基、3-ヒドロキシ-5-メトキシフェニル基、2-エトキシ-3-ヒドロキシフェニル基、2-エトキシ-4-ヒドロキシフェニル基、3-エトキシ-4-ヒドロキシフェニル基、3-エトキシ-5-ヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシ-3-エトキシフェニル基、2-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル基、3-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル基、3-ヒドロキシ-5-エトキシフェニル基等が挙げられる。

本発明の高分子化合物(I)において、 $s \geq 2$ の場合、1分子中の A^1 は同種であってもよく、また、2種以上の異種の組み合わせであってもよい。

- [0013] 上記一般式(1)及び(6)において、 R^1 は炭素数1〜4のアルキレン基である。 R^1 の好ましい例として、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、i-プロピレン基、n-ブチレン基、i-ブチレン基等が挙げられる。

mは0又は1である。

- [0014] 上記一般式(1)及び(7)において、 R^2 は炭素数1〜4のアルキル基である。 R^2 の好ましい例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基等が挙げられる。

本発明の高分子化合物(I)に含まれる R^2 は同種であってもよく、また、2種以上の

異種の組み合わせであってよい。

[0015] 上記一般式(1)において、s及びuは正の数であり、tは0又は正の数であって、 $0 \leq t/(s+u) \leq 1$ 且つ $0 < u/s \leq 5$ である。これらの範囲を外れると、合成し難くなったり、本発明の高分子化合物(I)がアルカリ可溶性とならない。尚、s、t及びuが、 $0 \leq t/(s+u) \leq 0.2$ 且つ $0.2 \leq u/s \leq 5$ を満たす場合には、本発明の珪素含有高分子化合物(I)は室温(25℃)において固体となり、取り扱いが容易となる。

[0016] 尚、本発明の高分子化合物(I)は、製造過程で残存する若干の水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子等を含んでもよい。

[0017] 本発明の珪素含有高分子化合物(I)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という。)による、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が500ー500,000である。この範囲を外れると合成し難くなる。

[0018] 本発明の珪素含有高分子化合物は、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液のようなアルカリ性水溶液に可溶であり、また炭化水素溶媒、芳香族系炭化水素溶媒、塩素化炭化水素溶媒、アルコール溶媒、エーテル溶媒、アミド溶媒、ケトン溶媒、エステル溶媒、セロソルブ溶媒のような各種有機溶媒に可溶である。したがって、LSI製造時における微細加工に用いるアルカリ現像レジスト材料等へ応用できる。

[0019] 2. アルカリ可溶性珪素含有高分子化合物の製造方法

本発明のアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物の製造方法は、上記一般式(1)で表される高分子化合物(I)の製造方法であり、下記一般式(2)で表される加水分解性基含有オルガノシランsモル、下記一般式(3)で表される加水分解性基含有オルガノシランtモル及び下記一般式(4)で表される加水分解性基含有珪素化合物uモル〔但し、s及びuは正の数であり、tは0又は正の数であって、 $0 \leq t/(s+u) \leq 1$ 且つ $0 < u/s \leq 5$ である。〕を、加水分解共縮合反応させるものである。

[0020]
$$A^1(R^1)_m SiM^1_3 \quad (2)$$

〔式中、 A^1 は水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基、 R^1 は炭素数1ー4のアルキレン基、 M^1 は加水分解性基、mは0又は1である。〕

[化6]



[式中、 R^2 は炭素数1〜4のアルキル基、 M^2 は加水分解性基である。]



[式中、 M^3 は加水分解性基である。]

[0021] 上記一般式(2)、(3)及び(4)における加水分解性基 M^1 、 M^2 及び M^3 は、各々、同一であってよいし、異なるものであってよい。これらの加水分解性基としては、加水分解性を有するものであれば特に限定されず、例えば、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メキシエトキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基等のアシロキシ基、トリメチルシロキシ基等のトリアルキルシロキシ基等が挙げられる。

[0022] 上記一般式(2)で表される化合物としては、3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロピルトリエトキシシラン、3-(2-メトキシ-3-ヒドロキシフェニル)プロピルトリエトキシシラン、3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニルトリエトキシシラン、2-p-(tert-ブトキシ)フェニルエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

上記一般式(3)で表される化合物としては、トリメチルメキシシラン、トリメチルエトキシシラン等が挙げられる。

また、上記一般式(4)で表される化合物としては、テトラエトキシシラン等が挙げられる。

[0023] 尚、上記一般式(2)で表される加水分解性基含有オルガノシラン、上記一般式(3)で表される加水分解性基含有オルガノシラン及び上記一般式(4)で表される加水分解性基含有珪素化合物の各モル数は、上記一般式(1)における条件、即ち、 s 及び u が正の数であり、 t が0又は正の数であり、 $0 \leq t/(s+u) \leq 1$ 且つ $0 < u/s \leq 5$ を満足する条件とする。この条件を満足させながら、各モル比を変化させることにより、分子量、軟化点、水酸基又はアルコキシ基を有するフェニル基の量、アルカリ可溶性の度合等を自由に制御することができる。

[0024] 上記3種の珪素化合物を用いた加水分解共縮合反応の方法は、公知の方法を適

用することができ、通常、触媒を用いて行われる。その触媒としては、酸性触媒、塩基性触媒、金属キレート化合物等が挙げられる。

酸性触媒としては、無機酸及び有機酸を、各々、単独であるいは組み合わせて用いることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、燐酸、硝酸等が挙げられる。有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等が挙げられる。

[0025] 塩基性触媒としては、無機塩基及び有機塩基を、各々、単独であるいは組み合わせて用いることができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等が挙げられる。

金属キレート化合物としては、例えば、チタンキレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、アルミニウムキレート化合物等が挙げられる。

本発明の高分子化合物(I)の製造方法においては、酸性触媒を用いることが好ましく、揮発性の高い塩酸、硝酸等が特に好ましい。

[0026] 上記加水分解共縮合反応は、40〜80℃の範囲の温度で行うことが好ましい。40℃より低い温度では、加水分解速度が低下し、未反応のアルコキシ基を有するオルガノポリシロキサンが生成する場合がある。また、反応時間も長くなり生産性が低下す

る傾向にある。尚、この加水分解縮合反応において、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、エステル類、エーテル類、塩素化炭化水素類等の有機溶剤を併用することができ、その場合には、反応は、有機溶剤を加熱還流させながら行うのが好ましい。反応時間は、上記3種のオルガノシランの種類、反応温度等の条件により異なるが、通常、1〜10時間である。

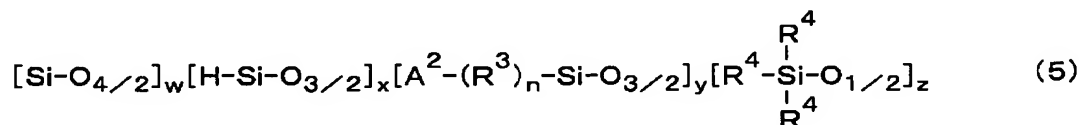
[0027] 尚、本発明の高分子化合物(I)は、上記一般式(2)で表される加水分解性基含有オルガノシランにおいて、 A^1 がヒドロキシフェニル基である場合、その水酸基を、メチル基、エトキシエチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1〜4のアルキル基、アセチル基等の炭素数1〜4のアシル基、あるいは、トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基等の炭素数1〜4のアルキル基がSi原子に結合したトリアルキルシリル基で保護されている化合物を、上記一般式(2)のオルガノシランに代えて用い、加水分解共縮合反応させた後、脱保護することによって得ることもできる。

トリアルキルシリル基で保護した場合には、このトリアルキルシリル基が加水分解して、上記一般式(7)で表される1官能性シロキサン単位として本発明の珪素含有高分子化合物中に取り込まれ得る。

[0028] 3. 珪素含有高分子化合物

他の本発明の珪素含有高分子化合物(以下、「高分子化合物(II)」ともいう。)は、下記一般式(5)で表され、重量平均分子量が500〜500,000である。

[化7]



[式中、 A^2 は炭素-炭素不飽和基を有する炭素数2〜10の有機基、 R^3 は炭素数1〜20のアルキレン基、炭素数6〜20の2価の芳香族基もしくは炭素数3〜20の2価の脂環式基、 n は0又は1、 R^4 はH原子もしくは炭素数1〜10のアルキル基(1分子中の R^4 は同種でも2種以上の異種の組み合わせあってもよい。)、 x 、 y は正の数であり、 w 、 z は0又は正の数であって、 $0 \leq z/(w+x+y) \leq 2$ 且つ $0.01 \leq y/(w+x) \leq 5$ で

ある。]

- [0029] 本発明の珪素含有高分子化合物(II)は、上記一般式(5)で表されるように、下記式(9)で表される4官能性シロキサン単位と、下記式(10)で表される3官能性シロキサン単位と、下記式(11)で表される3官能性シロキサン単位と、下記式(12)で表される1官能性シロキサン単位と、を含む。これらの単位は、各々、同一又は異なる如何なるシロキサン単位と結合していてもよい。尚、本発明の珪素含有高分子化合物(I)は、下記式(9)で表される4官能性シロキサン単位、及び、下記一般式(12)で表される1官能性シロキサン単位は、含まれなくてもよい。



[式中、 A^2 は炭素-炭素不飽和基を有する炭素数2〜10の有機基、 R^3 は炭素数1〜20のアルキレン基、炭素数6〜20の2価の芳香族基もしくは炭素数3〜20の2価の脂環式基、 n は0又は1である。]

[化8]



[式中、 R^4 はH原子もしくは炭素数1〜10のアルキル基である。]

- [0030] 上記一般式(5)において、 A^2 は炭素-炭素不飽和基を有する炭素数2〜10の有機基であり、炭素-炭素の二重結合又は三重結合を持つ官能基が好ましい。

A^2 の好ましい例として、ビニル基、オルトスチリル基、メタスチリル基、パラスチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-ペンテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、フェニルエテニル基、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-ペンチニル基、3-メチル-1-ブチニル基、フェニルブチニル基等が挙げられる。

上記一般式(5)において、 $y \geq 2$ の場合、1分子中の A^2 は同種であってもよく、また、2種以上の異種の組み合わせであってもよい。

[0031] 上記一般式(5)及び(11)において、 R^3 は炭素数1〜20のアルキレン基、炭素数6〜20の2価の芳香族基もしくは炭素数3〜20の2価の脂環式基である。

炭素数1〜20のアルキレン基としては、好ましくは、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*i*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*i*-ブチレン基等である。

炭素数6〜20の2価の芳香族基としては、好ましくは、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

炭素数3〜20の2価の脂環式基としては、好ましくは、ノルボルネン骨格、トリシクロデカン骨格、アダマンタン骨格等を有する2価の炭化水素基等である。

n は0又は1である。

[0032] 上記一般式(5)及び(12)において、 R^4 はH原子もしくは炭素数1〜10のアルキル基である。 R^4 の好ましい例として、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基等が挙げられる。

本発明の高分子化合物(II)に含まれる R^4 は同種であってもよく、また、2種以上の異種の組み合わせであってよい。

[0033] 上記一般式(5)において、 x , y は正の数であり、 w , z は、各々、0又は正の数であって、 $0 \leq z/(w+x+y) \leq 2$ 且つ $0.01 \leq y/(w+x) \leq 5$ である。尚、 $w=0$ の場合、好ましくは $0.2 \leq y/x \leq 5$ であり、 $w \geq 1$ の場合、好ましくは $0.01 \leq y/(w+x) \leq 2$ である。これらの範囲を外れると、合成し難くなったり、高い耐熱性をもつ硬化物とならない。

[0034] 本発明の高分子化合物(II)は、製造過程で残存する若干の水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子等を含んでもよい。

[0035] 本発明の珪素含有高分子化合物(II)は、GPCによる、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)が500〜500,000である。この範囲を外れると合成し難くなる。

[0036] 本発明の珪素含有高分子化合物(II)は、下記一般式(13)で表される加水分解性基含有珪素化合物 w モル、下記一般式(14)で表される加水分解性基含有珪素化合物 x モル、下記一般式(15)で表される加水分解性基含有オルガノシラン y モル及び下記一般式(16)で表される加水分解性基含有オルガノシラン z モルを、加水分解

共縮合反応させることにより得られる。



[式中、 M^4 は加水分解性基である。]



[式中、 M^5 は加水分解性基である。]



[式中、 A^2 は炭素-炭素不飽和基を有する炭素数2〜10の有機基、 R^3 は炭素数1〜20のアルキレン基、炭素数6〜20の2価の芳香族基もしくは炭素数3〜20の2価の脂環式基、 M^6 は加水分解性基である。]

[化9]



[式中、 R^4 はH原子もしくは炭素数1〜10のアルキル基(本単位中の R^4 は同種でも2種以上の異種の組み合わせであってもよい。)、 M^7 は加水分解性基である。]

[0038] 上記一般式(13)、(14)、(15)及び(16)における加水分解性基 M^4 、 M^5 、 M^6 及び M^7 は、各々、同一であってよいし、異なるものであってよい。これらの加水分解性基としては、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メキシエトキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基等のアシロキシ基、トリメチルシロキシ基等のトリアルキルシロキシ基等が挙げられる。

[0039] 上記一般式(13)で表される加水分解性基含有珪素化合物、上記一般式(14)で表される加水分解性基含有珪素化合物、上記一般式(15)で表される加水分解性基含有オルガノシラン及び上記一般式(16)で表される加水分解性基含有オルガノシランを用いる際の各モル数は、上記一般式(5)における条件、即ち、 x 、 y は正の数であり、 w 、 z は0又は正の数であって、 $0 \leq z/(w+x+y) \leq 2$ 且つ $0.01 \leq y/(w+x) \leq 5$ を満足する条件とすることが好ましい。尚、 $w=0$ の場合、好ましくは $0.2 \leq y/x \leq 5$ であり、 $w \geq 1$ の場合、好ましくは $0.01 \leq y/(w+x) \leq 2$ である。この条件を満足させながら、各モル比を変化させることにより、分子量、樹脂粘度、耐熱性等を自由

に制御することができる。

[0040] 尚、上記の各化合物を用いた加水分解共縮合反応において、上記一般式(16)で表される加水分解性基含有オルガノシラン z モルを用いる代わりに、下記一般式(17)で表される加水分解性オルガノシラン $0.5 \times z$ モルを用いることもできる。

[0041] [化10]



[式中、 R^4 はH原子もしくは炭素数1～10のアルキル基(1分子中の R^4 は同種でも2種以上の異種の組み合わせあってもよい。)である。]

[0042] 上記の各化合物を用いた加水分解共縮合反応は、公知の方法を適用することができ、上記の珪素含有高分子化合物(I)の製造方法として記載した方法によることができる。

[0043] 4. 耐熱性樹脂組成物

本発明の耐熱性樹脂組成物は、上記の珪素含有高分子化合物(II)におけるSi原子に結合するH原子と、上記の珪素含有高分子化合物(II)の他の化合物における炭素-炭素不飽和基との反応によるヒドロシリル化重合体を含むことを特徴とする。

[0044] 上記ヒドロシリル化重合体とする反応は、「ヒドロシリル化反応」と呼ばれ、触媒を使用しなくてもよい。

触媒を用いる場合は、白金含有触媒を用いることが好ましい。

白金含有触媒としては、従来、ヒドロシリル化反応に使用されているものを用いることができ、白金ジビニルシロキサン、白金環状ビニルメチルシロキサン、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金、塩化白金酸、ビス(エチレン)テトラクロロ二白金、シクロオクタジエンジクロロ白金、ビス(シクロオクタジエン)白金、ビス(ジメチルフェニルホスフィン)ジクロロ白金、テトラキス(トリフェニルホスフィン)白金、白金カーボン等が挙げられる。

[0045] ヒドロシリル化反応は、溶媒の存在下及び不存在下の何れにおける反応系でも進

行する。溶媒を用いる場合は、従来、使用されている種々の溶媒を用いることができ、炭化水素類、芳香族系炭化水素類、塩素化炭化水素類、アルコール類、エーテル類、アミド類、ケトン類、エステル類、セロソルブ類等の有機溶媒が挙げられる。

[0046] ヒドロシリル化反応は、種々の温度で実施できるが、特に、40℃以上200℃未満で行うことが好ましい。

[0047] 本発明の耐熱性樹脂組成物は、塊状、膜状等いずれの形態とした場合でも、耐熱性に優れるため、高温、例えば、300〜1,000℃という範囲の温度においても分解、変質等を起こすことなく、元の形態を維持することができる。特に、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分で25℃から1,000℃まで加熱したときの重量損失率を好ましくは5%以下とすることができる。また、酸素雰囲気下、昇温速度10℃/分で25℃から1,000℃まで加熱したときの重量損失率を好ましくは8%以下とすることができる。

[0048] 5. 耐熱性皮膜

本発明の耐熱性皮膜は、上記珪素含有高分子化合物(II)の有機溶媒溶液を基材上に展開してなる被膜を熱ヒドロシリル化反応により硬化させたものである。

[0049] 上記有機溶媒溶液とするために用いる有機溶媒としては、上記珪素含有高分子化合物(II)を溶解し得るものであれば、何ら制限なく使用可能であり、炭化水素類、芳香族系炭化水素類、塩素化炭化水素類、アルコール類、エーテル類、アミド類、ケトン類、エステル類、セロソルブ類等の有機溶媒が挙げられる。

[0050] 上記基材は、塗工等により被膜を形成できる材料、例えば、無機材料、有機材料、あるいは、これらの組み合わせによる材料からなるものであれば特に限定されない。好ましい材料としては、金属、合金、セラミックス、木材、プラスチック等が挙げられる。

上記基材の形状としては、シート、板、角、管、円、球等が挙げられ、これらの複合体であつてもよい。

従って、上記基材の具体例としては、板状ガラス、シリコンウエハ、各種形状のプラスチック成形体、建材、金属板等が挙げられる。

[0051] 上記の珪素含有高分子化合物の有機溶媒溶液を基材に塗布する方法としては、キャスト法、スピンコート法、バーコート法、スプレー法等が挙げられる。

尚、皮膜の形成に際しては、通常、大気中又は窒素ガス等の不活性ガス中におい

て、上記有機溶媒溶液を基材の表面に塗布等によって展開し、被膜とした後、適宜の時間、即ち、1分～10時間、好ましくは1分から1時間にわたり、加熱処理される。この加熱によって、有機溶媒を乾燥除去され、皮膜が形成される。上記加熱処理の温度は、通常、40℃以上300℃未満の範囲であるが、好ましくは50～200℃の範囲である。尚、上記加熱処理は、この範囲の温度において、同じ温度で行ってもよいし、昇温、降温等を組み合わせて行ってもよい。

[0052] また、得られた皮膜を、窒素ガス等の不活性ガス中、100～1,500℃の範囲の高温で、1分間以上にわたって熱処理することにより、耐熱性の硬化皮膜とすることができる。上記範囲の温度で熱処理することで、皮膜においてSi-HとC=C(もしくはC≡C)のあいだの熱ヒドロシリル化反応による硬化を進めることができる。好ましい温度は150～1,000℃、更に好ましくは300～1,000℃の範囲である。

[0053] 本発明の耐熱性皮膜は、シルセスキオキサン系ポリマーの有する耐熱性、耐水性、耐薬品性、安定性、電気絶縁性、耐擦傷性等の機械的強度等において良好な諸特性を有する。従って、エレクトロニクス分野、光機能材料分野等をはじめとする広範な分野における物品、部品等の皮膜、層等として用いることができる。例えば、パッシベーション膜、レジスト膜、層間絶縁膜等の半導体用材料、航空・宇宙材料等に用いることができ、また、各種の保護膜として使用できるものである。

実施例

[0054] 以下、本発明を、実施例により具体的に説明する。尚、「Me」は、メチル基を意味する。

1. アルカリ可溶性珪素含有高分子化合物の製造

参考例1[3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロピルトリエトキシシランの合成]

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロペン164g(1.0モル)と、塩化白金酸の2質量%イソプロパノール溶液を白金量換算で100ppmとを加え、50～60℃で加熱攪拌しながら、滴下ロートよりトリエトキシシラン164g(1.0モル)を5時間かけて滴下し、反応させた。反応終了後、減圧蒸留して目的物[3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロ

ピルトリエトキシシラン]を289g(0.88モル)得た。収率は88%であった。

反応生成物の物性を以下に示す。

沸点 : 130°C/2mmHg

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm):

0.6~0.8(m, 2H), 1.1~1.3(m, 9H), 1.6~1.9(m, 2H), 2.4~2.6(m, 2H), 3.5~4.1(m, 9H), 5.48(s, 1H), 6.5~6.7(m, 2H), 6.7~7.0(m, 1H)

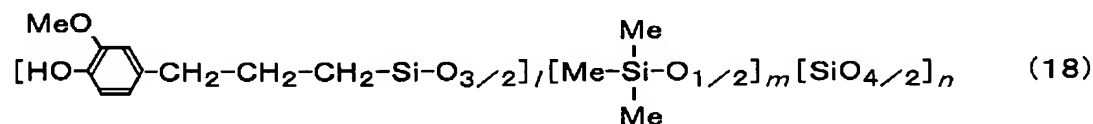
[0055] 実施例1-1

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、参考例1で得られた3-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロピルトリエトキシシラン65.7g(0.2モル)、テトラエトキシシラン33.3g(0.16モル)、ヘキサメチルジシロキサン3.2g(0.02モル)及びトルエン37.0gを加え、70°Cで加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。

滴下終了後、75°Cで4時間還流を続けた。次いで、反応系に水150gを加え、静置することで2層に分離させた。高分子成分を含む下層を分取し、上層をトルエン100gにより抽出した。次いで、トルエン抽出物と上記高分子成分とを合わせ、水分定量受器を装着したフラスコに戻し、共沸によって水及びエタノールを留出させた。冷却後、ろ過、濃縮により、珪素含有高分子化合物47.8gを得た。収率は85%であった。

[0056] 上記珪素含有高分子化合物の物性は、次の通りであり、下記式(18)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。

[化11]



[式中、 $l:m:n=1:0.2:0.8$ である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$\text{Mw}=8.5 \times 10^3$$

$$\text{Mn}=4.4 \times 10^3$$

軟化点 : 95～100℃

^1H -NMR δ (ppm):

−0.4～0.4 (br, 1.8H), 0.5～2.7 (br, 6H), 3.4～4.3 (br, 3H), 6.4～7.2 (br, 3H)

^{29}Si -NMR δ (ppm):

−114～−102 (br, 0.79Si), −70～−63 (br, 1Si), 8～15 (br, 0.18Si)

[0057] 実施例1-2-1-5

上記実施例1-1と同様にして、参考例1で得られた3-(2-メキシ-3-ヒドロキシフェニル)プロピルトリエトキシシランを、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等と表1に示す比率で仕込み、珪素含有高分子化合物を製造した。反応生成物の物性は、表1に併記した。

[0058] [表1]

表1

珪素含有 高分子化合物	仕込みモル比 A:B:C	化学式(18)における l:m:n	重量平均 分子量 Mw	軟化点 (℃)
実施例1-1	1:0.1:0.8	1:0.2:0.8	8.5×10^3	95～100
実施例1-2	1:0.2:0.6	1:0.4:0.6	4.2×10^3	75～80
実施例1-3	1:0.01:0.48	1:0.02:0.48	1.1×10^5	150～160
実施例1-4	1:0:1	1:0:1	4.5×10^5	190～200
実施例1-5	1:0:0	1:0:0	2.5×10^3	45～50

A ; 3-(2-メキシ-3-ヒドロキシフェニル)プロピルトリエトキシシラン

B ; ヘキサメチルジシロキサン

C ; テトラエトキシシラン

[0059] 実施例1-1-1-5において得られた珪素含有高分子化合物は、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、メタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン及び酢酸イソアミルには溶解したが、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、トルエン等には難溶であった。

[0060] 参考例2[2-p-(tert-ブトキシ)フェニルエチルトリエトキシシランの合成]

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、p-(tert-ブトキシ)スチレン176g(1.0モル)と、塩化白金酸の2質量%イソプロパノール溶液を白

金量換算で100ppmとを加え、50～60℃で加熱攪拌しながら、滴下ロートよりトリエトキシシラン164g(1.0モル)を5時間かけて滴下し、反応させた。反応終了後、減圧蒸留して目的物〔2-p-(tert-ブトキシ)フェニルエチルトリエトキシシラン〕を313g(0.92モル)得た。収率は92%であった。

反応生成物の物性を以下に示す。

沸点 : 115℃/3mmHg

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm):

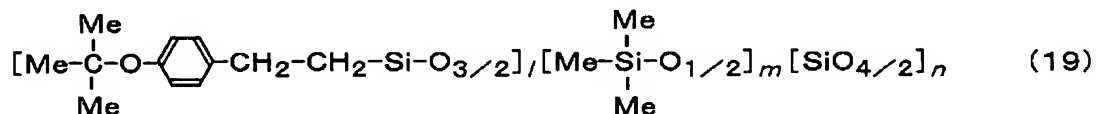
0.5～0.7(m, 2H), 1.0～1.5(m, 18H), 2.4～2.7(m, 2H), 3.5～4.1(m, 6H), 6.5～6.7(m, 2H), 6.7～7.0(m, 2H)

[0061] 実施例1-6

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、参考例2で得られた2-p-(tert-ブトキシ)フェニルエチルトリエトキシシラン68.1g(0.2モル)、テトラエトキシシラン33.3g(0.16モル)、ヘキサメチルジシロキサン3.2g(0.02モル)及びトルエン41.5gを加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。その後、実施例1-1と同様にして、分離、濃縮により珪素含有高分子化合物51.7gを得た。収率は88%であった。

[0062] 上記珪素含有高分子化合物の物性は、次の通りであり、下記式(19)で表される珪素含有高分子化合物が得られたことを確認した。

[化12]



[式中、 $l:m:n=1:0.2:0.8$ である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$M_w = 5.6 \times 10^3$$

$$M_n = 3.2 \times 10^3$$

軟化点 : 120～130℃

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm):

−0.4〜0.4 (br, 1.8H), 0.5〜2.7 (br, 13H), 6.4〜7.2 (br, 4H)

^{29}Si -NMR δ (ppm):

−113〜−101 (br, 0.78Si), −72〜−64 (br, 1Si), 7〜15 (br, 0.15Si)

[0063] 実施例1-6において得られた珪素含有高分子化合物は、上記水酸化ナトリウム水溶液、上記水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液等の無機系水溶液、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素等の有機溶媒に溶解した。

[0064] 2. 珪素含有高分子化合物の製造

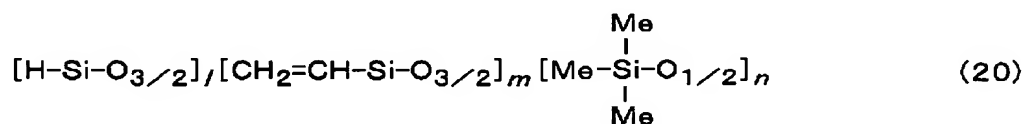
実施例2-1

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、トリエトキシシラン24.7g (0.15モル)、ビニルトリメトキシシラン22.2g (0.15モル)、ヘキサメチルジシロキサン2.4g (0.015モル)及びトルエン37.0gを加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。

滴下終了後、75℃で4時間還流を続けた。次いで、反応系に水150gを加え、静置することで2層に分離させた。高分子成分を含む下層を分取し、上層をトルエン100gにより抽出した。トルエン抽出物と上記高分子成分とを合わせ、水分定量受器を装着したフラスコに戻し、共沸によって水及びエタノールを留出させた。冷却後、ろ過、濃縮により、珪素含有高分子化合物(P1)19.0gを得た。収率は85%であった。

[0065] 上記珪素含有高分子化合物(P1)の物性は、次の通りであり、下記式(20)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した(表2参照)。

[化13]



[式中、l:m:n=1:1:0.2である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$\text{Mw} = 2.0 \times 10^3$$

$$M_n = 1.0 \times 10^3$$

粘度(25℃) : $1.2 \times 10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

^1H -NMR δ (ppm):

-0.4~0.4(br, 1.8H), 4.2~5.0(br, 1H), 5.4~6.2(br, 3H)

^{29}Si -NMR δ (ppm):

-89~-82(br, 1Si), -70~-63(br, 0.99Si), 8~15(br, 0.19Si)

[0066] 実施例2-2~2-5

上記実施例2-1と同様にして、トリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン及びヘキサメチルジシロキサンを表2に示す比率で仕込み、珪素含有高分子化合物(P2)~(P5)を製造した。反応生成物の物性は、表2に併記した。

[0067] [表2]

表2

		珪素含有 高分子 化合物	仕込みモル比 D:E:F	化学式(20) における l:m:n	重量平均 分子量 Mw	粘度(25℃) (Pa・s)
実施例	2-1	(P1)	1:1:0.1	1:1:0.2	2.0×10^3	1.2×10^0
	2-2	(P2)	1:1:0.05	1:1:0.1	6.2×10^3	7.3×10^0
	2-3	(P3)	1:1:0.02	1:1:0.04	2.3×10^4	4.5×10^1
	2-4	(P4)	0.2:1.8:0.1	0.2:1.8:0.2	1.9×10^3	1.0×10^0
	2-5	(P5)	1.8:0.2:0.1	1.8:0.2:0.2	2.2×10^3	1.4×10^0

D ; トリエトキシシラン

E ; ビニルトリメトキシシラン

F ; ヘキサメチルジシロキサン

[0068] 実施例2-1~2-5において得られた珪素含有高分子化合物(P1)~(P5)は、いずれも、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素等の有機溶媒に溶解した。

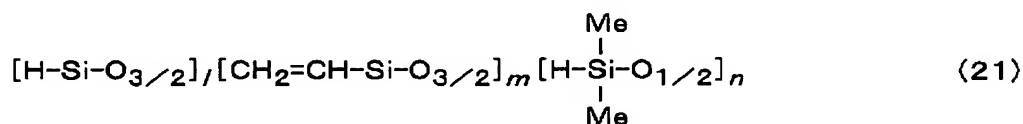
[0069] 実施例2-6

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、トリエトキシシラン24.7g(0.15モル)、ビニルトリメトキシシラン22.2g(0.15モル)、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン2.0g(0.015モル)及びトルエン37.0gを加え、70℃で加

熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。その後、実施例2-1と同様の操作により、分離、濃縮により珪素含有高分子化合物(P6)19.2gを得た。収率は88%であった。

[0070] 上記珪素含有高分子化合物(P6)の物性は、次の通りであり、下記式(21)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。

[化14]



[式中、l:m:n=1:1:0.2である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$M_w = 2.2 \times 10^3$$

$$M_n = 1.2 \times 10^3$$

粘度(25℃): $1.1 \times 10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm):

-0.4~0.4(br, 1.2H), 4.2~5.0(br, 1.2H), 5.4~6.2(br, 3H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ δ (ppm):

-89~-82(br, 1Si), -70~-63(br, 0.98Si), -12~-5(br, 0.2Si)

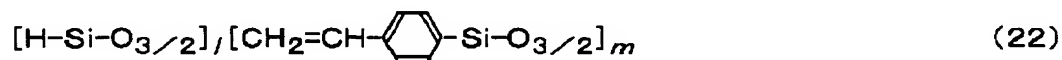
[0071] 実施例2-6において得られた珪素含有高分子化合物(P6)は、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素等の有機溶媒に溶解した。

[0072] 実施例2-7

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、トリエトキシシラン24.7g(0.15モル)、パラスチリルトリメトキシシラン33.7g(0.15モル)及びトルエン37.0gを加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。その後、実施例2-1と同様の操作により、分離、濃縮により珪素含有高分子化合物(P7)27.8gを得た。収率は89%であった。

[0073] 上記珪素含有高分子化合物(P7)の物性は、次の通りであり、下記式(22)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。

[化15]



[式中、 $l:m=1:1$ である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$M_w = 6.2 \times 10^3$$

$$M_n = 3.2 \times 10^3$$

粘度(25℃) : $5.2 \times 10^{-1} \text{Pa}\cdot\text{s}$

^1H -NMR δ (ppm):

4.2~5.0(br, 1H), 5.3~6.8(br, 3H), 7.1~7.8(br, 4H)

^{29}Si -NMR δ (ppm):

-89~-82(br, 1Si), -70~-63(br, 0.99Si)

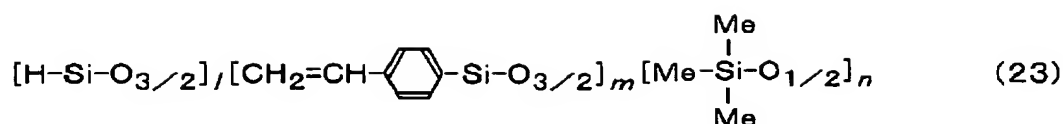
[0074] 実施例2-7において得られた珪素含有高分子化合物(P7)は、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素等の有機溶媒に溶解した。

[0075] 実施例2-8

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、トリエトキシシラン24.7g(0.15モル)、パラスチリルトリメトキシシラン33.7g(0.15モル)、ヘキサメチルジシロキサン2.4g(0.015モル)及びトルエン37.0gを加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。その後、実施例2-1と同様の操作により、分離、濃縮により珪素含有高分子化合物(P8)28.3gを得た。収率は84%であった。

[0076] 上記珪素含有高分子化合物(P8)の物性は、次の通りであり、下記式(23)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。

[化16]



[式中、 $l:m:n=1:1:0.2$ である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$M_w = 2.3 \times 10^3$$

$$M_n = 1.4 \times 10^3$$

粘度(25°C) : $3.8 \times 10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm):

-0.4~0.4(br, 1.8H), 4.2~5.0(br, 1H), 5.3

~6.8(br, 3H), 7.1~7.8(br, 4H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ δ (ppm):

-89~-82(br, 1Si), -70~-63(br, 1Si), 8~15

(br, 0.2Si)

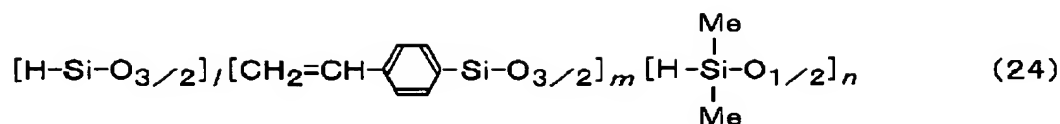
[0077] 実施例2-8において得られた珪素含有高分子化合物(P8)は、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素等の有機溶媒に溶解した。

[0078] 実施例2-9

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、トリエトキシシラン24.7g(0.15モル)、パラスチリルトリメトキシシラン33.7g(0.15モル)、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン2.0g(0.015モル)及びトルエン37.0gを加え、70°Cで加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。その後、実施例2-1と同様の操作により、分離、濃縮により珪素含有高分子化合物(P9)27.6gを得た。収率は83%であった。

[0079] 上記珪素含有高分子化合物(P9)の物性は、次の通りであり、下記式(24)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。

[化17]



[式中、 $l:m:n=1:1:0.2$ である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$M_w = 2.2 \times 10^3$$

$$M_n = 1.2 \times 10^3$$

粘度(25°C) : $4.1 \times 10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

^1H -NMR δ (ppm):

-0.4~0.4(br, 1.2H), 4.2~5.0(br, 1.2H), 5.3~6.8(br, 3H), 7.1~7.8(br, 4H)

^{29}Si -NMR δ (ppm):

-89~-82(br, 1Si), -70~-63(br, 0.99Si), -12~-5(br, 0.19Si)

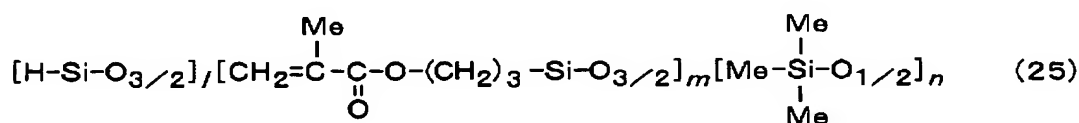
[0080] 実施例2-9において得られた珪素含有高分子化合物(P9)は、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素等の有機溶媒に溶解した。

[0081] 実施例2-10

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、トリエトキシシラン24.7g(0.15モル)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン37.7g(0.15モル)、ヘキサメチルジシロキサン2.4g(0.015モル)及びトルエン37.0gを加え、70°Cで加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。その後、実施例1と同様の操作により、分離、濃縮により珪素含有高分子化合物(P10)34.3gを得た。収率は92%であった。

[0082] 上記珪素含有高分子化合物(P10)の物性は、次の通りであり、下記式(25)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。

[化18]



[式中、 $l:m:n=1:1:0.2$ である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$M_w = 2.4 \times 10^3$$

$$M_n = 1.5 \times 10^3$$

粘度(25°C) : $3.2 \times 10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm):

-0.4~0.4(br, 1.8H), 0.5~1.0(br, 2H), 1.5~2.5(br, 5H), 3.6~4.2(br, 2H), 4.3~5.0(br, 1H), 5.7~7.1(br, 2H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ δ (ppm):

-89~-82(br, 1Si), -70~-63(br, 0.99Si), 8~15(br, 0.2Si)

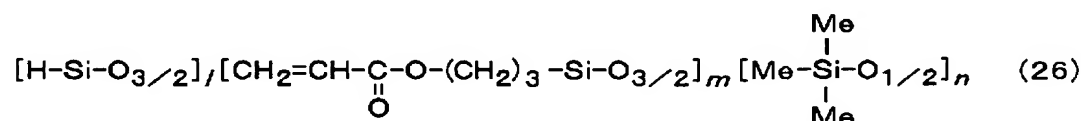
[0083] 実施例2-10において得られた珪素含有高分子化合物(P10)は、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミルには溶解したが、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、トルエン等には難溶であった。

[0084] 実施例2-11

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、トリエトキシシラン24.7g(0.15モル)、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン35.2g(0.15モル)、ヘキサメチルジシロキサン2.4g(0.015モル)及びトルエン37.0gを加え、70°Cで加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。その後、実施例1と同様の操作により、分離、濃縮により珪素含有高分子化合物(P11)31.7gを得た。収率は90%であった。

[0085] 上記珪素含有高分子化合物(P11)の物性は、次の通りであり、下記式(26)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。

[化19]



[式中、 $l:m:n=1:1:0.2$ である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$M_w = 2.3 \times 10^3$$

$$M_n = 1.1 \times 10^3$$

粘度(25°C) : $3.2 \times 10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm):

-0.4~0.4(br, 1.8H), 0.5~1.0(br, 2H), 1.9~2.5(br, 2H), 3.6~4.2(br, 2H), 4.3~5.0(br, 1H), 5.7~7.1(br, 3H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ δ (ppm):

-89~-82(br, 1Si), -70~-63(br, 0.98Si), 8~15(br, 0.2Si)

[0086] 実施例2-11において得られた珪素含有高分子化合物(P11)は、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミルには溶解したが、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、トルエン等には難溶であった。

[0087] 3. 耐熱性樹脂組成物の調製及び評価

実施例2-12

実施例2-1で得られた珪素含有高分子化合物(P1)10gと塩化白金酸1mgとを、室温で5分間攪拌した後、120°Cで1時間加熱した。これにより、不溶不融の樹脂組成物が得られた。この加熱の際、不飽和基を有する化合物が気化することはなかった。

この樹脂組成物の熱重量測定を行ったところ、窒素雰囲気下、昇温速度10°C/分で25°Cから加熱したとき、625°Cにおいて、重量損失率は5.0%であった。また、同条件で、空気雰囲気下で加熱したときは、84.3%が残存し、Td5(加熱前の質量を基準として、重量損失の割合が5質量%となった温度)は405°Cであった(表3参照)。また、示差走査熱量計(DSC)によると、500°Cまでの温度範囲において、ガラス転移点と見られる挙動は、はっきりとは確認されなかった。

[0088] 実施例2-13~2-16

実施例2-2~2-5で得られた珪素含有高分子化合物(P2)~(P5)を用い、実施例2-12と同様にして樹脂組成物を調製し、同様の評価を行った。その結果を表3に

示す。

[0089] [表3]

表3

		珪素含有 高分子 化合物	性状 (120℃1時間 加熱後)	窒素雰囲気下の Td5 (℃)	空気雰囲気下の Td5 (℃)
実施例	2-12	(P1)	不溶不融	625	405
	2-13	(P2)	不溶不融	820	615
	2-14	(P3)	不溶不融	855	650
	2-15	(P4)	トルエンに可溶	355	260
	2-16	(P5)	トルエンに可溶	385	275

[0090] 実施例2-17

実施例2-6で得られた珪素含有高分子化合物(P6)10gと塩化白金酸1mgとを、室温で5分間攪拌した後、120℃で1時間加熱した。これにより、不溶不融の樹脂組成物が得られた。この加熱の際、不飽和基を有する化合物が気化することはなかった。

この樹脂組成物の熱重量測定を行ったところ、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分で25℃から加熱したとき、1065℃において、重量損失率は5.0%であった。また、同条件で、空気雰囲気下で加熱したときは、90.2%が残存し、Td5は620℃であった(表4参照)。また、500℃までの温度範囲において、ガラス転移点と見られる挙動は、はっきりとは確認されなかった。

[0091] 実施例2-18～2-22

実施例2-7～2-11で得られた珪素含有高分子化合物(P7)～(P11)を用い、実施例2-17と同様にして樹脂組成物を調製し、同様の評価を行った。その結果を表4に示す。

[0092] [表4]

表4

		珪素含有 高分子 化合物	性状 (120℃1時間 加熱後)	窒素雰囲気下の Td5 (℃)	空気雰囲気下の Td5 (℃)
実施例	2-17	(P6)	不溶不融	1065	620
	2-18	(P7)	不溶不融	962	630
	2-19	(P8)	不溶不融	595	390
	2-20	(P9)	不溶不融	1025	675
	2-21	(P10)	不溶不融	450	320
	2-22	(P11)	不溶不融	510	340

[0093] 4. 耐熱性皮膜の製造及び評価

実施例2-23

実施例2-1で得られた珪素含有高分子化合物(P1)0.1gにテトラヒドロフラン0.9gを加え、樹脂溶液を調製した。

その後、この樹脂溶液を、直径3インチのシリコンウエハ上に、回転数1,000rpmで30秒間スピンコートした。次いで、直ちに110℃で10分間加熱し、膜厚0.5 μ mの皮膜を得た。この皮膜はクラックのない平滑な膜であった。また、得られた皮膜を、400℃×30分及び700℃×30分の各条件で加熱したところ、クラックは発生しなかった(表5参照)。尚、表5の皮膜の状態を示す欄において、クラックが発生しなかった場合に「○」、クラックが発生した場合に「×」と表示した。

[0094] 実施例2-24～2-27

実施例2-2～2-5で得られた珪素含有高分子化合物(P2)～(P5)を用い、実施例2-23と同様にしてシリコンウエハ上に、皮膜を形成させ、同様の評価を行った。その結果を表5に示す。

[0095] [表5]

表5

		珪素含有 高分子 化合物	皮膜の膜厚	皮膜の状態		
				110℃10分 加熱後	400℃30分 加熱後	700℃30分 加熱後
実施例	2-23	(P1)	0.5 μ m	○	○	○
	2-24	(P2)	0.7 μ m	○	○	○
	2-25	(P3)	1.0 μ m	○	○	○
	2-26	(P4)	0.5 μ m	○	×	×
	2-27	(P5)	0.5 μ m	○	×	×

[0096] 実施例2-28

実施例2-6で得られた珪素含有高分子化合物(P6)0.1gにテトラヒドロフラン0.9gを加え、樹脂溶液を調製した。

その後、この樹脂溶液を、直径3インチのシリコンウエハ上に、回転数1,000rpmで30秒間スピコートした。次いで、直ちに110℃で10分間加熱して膜厚0.6 μ mからなる皮膜を得た。この皮膜はクラックのない平滑な膜であった。また、得られた皮膜を、400℃×30分及び700℃×30分の各条件で加熱したところ、クラックは発生しなかった(表6参照)。

[0097] 実施例2-29～2-31

実施例2-7～2-9で得られた珪素含有高分子化合物(P7)～(P9)を用い、実施例2-28と同様にしてシリコンウエハ上に、皮膜を形成させ、同様の評価を行った。その結果を表6に示す。

[0098] [表6]

表6

		珪素含有 高分子 化合物	皮膜の膜厚	皮膜の状態		
				110℃10分 加熱後	400℃30分 加熱後	700℃30分 加熱後
実施例	2-28	(P6)	0.6 μ m	○	○	○
	2-29	(P7)	1.5 μ m	○	○	○
	2-30	(P8)	0.8 μ m	○	○	○
	2-31	(P9)	0.7 μ m	○	○	○

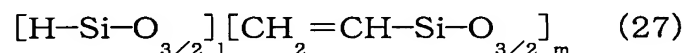
[0099] 5. 珪素含有高分子化合物の製造

実施例3-1

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、トリエトキシシラン44.4g(0.27モル)、ビニルトリメトキシシラン4.4g(0.03モル)及びトルエン37.0gを加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。

滴下終了後、75℃で4時間還流を続けた。次いで、反応系に水150gを加え、静置することで2層に分離させた。高分子成分を含む下層を分取し、上層をトルエン100gにより抽出した。トルエン抽出物と上記高分子成分とを合わせ、水分定量受器を装着したフラスコに戻し、共沸によって水及びエタノールを留出させた。冷却後、ろ過、濃縮により、珪素含有高分子化合物(Q1)14.5gを得た。収率は87%であった。

[0100] 上記珪素含有高分子化合物(Q1)の物性は、次の通りであり、下記式(27)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。



[式中、1:m=0.9:0.1である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$M_w = 4.5 \times 10^3$$

$$M_n = 3.1 \times 10^3$$

粘度(25℃) : $4.3 \times 10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

^1H -NMR δ (ppm):

4.2~4.7(br, 3H), 5.4~6.2(br, 1H)

^{29}Si -NMR δ (ppm):

-89~-82(br, 1Si), -70~-63(br, 0.11Si)

[0101] 実施例3-1において得られた珪素含有高分子化合物(Q1)は、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素等の有機溶媒に溶解した。

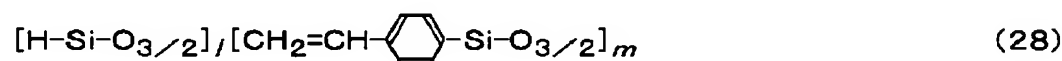
[0102] 実施例3-2

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、トリエトキシシラン44.4g(0.27モル)、パラスチリルトリメトキシシラン6.7g(0.03モル)及びトル

エン37.0gを加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。その後、実施例3-1と同様にして、分離、濃縮により、珪素含有高分子化合物(Q2)16.9gを得た。収率は89%であった。

[0103] 上記珪素含有高分子化合物(Q2)の物性は、次の通りであり、下記式(28)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。

[化20]



[式中、 $l:m=0.9:0.1$ である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$\text{Mw}=7.4 \times 10^3$$

$$\text{Mn}=3.8 \times 10^3$$

粘度(25℃) : $8.3 \times 10^1 \text{Pa}\cdot\text{s}$

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm):

4.2~5.0(br, 3H), 5.4~6.2(br, 1H), 7.1~7.8(br, 1.3H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ δ (ppm):

-89~-82(br, 1Si), -70~-63(br, 0.11Si)

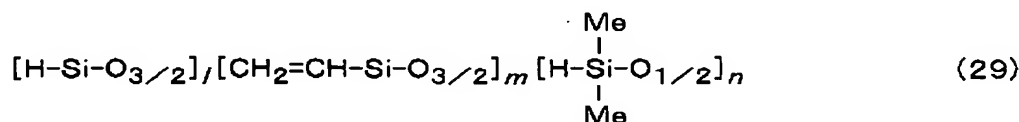
[0104] 実施例3-2において得られた珪素含有高分子化合物(Q2)は、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素等の有機溶媒に溶解した。

[0105] 実施例3-3

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、トリエトキシシラン34.5g(0.31モル)、ビニルトリメトキシシラン4.4g(0.03モル)、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン4.0g(0.03モル)及びトルエン37.0gを加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。その後、実施例3-1と同様にして、分離、濃縮により、珪素含有高分子化合物(Q3)16.7gを得た。収率は88%であった。

[0106] 上記珪素含有高分子化合物(Q3)の物性は、次の通りであり、下記式(29)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。

[化21]



[式中、 $l:m:n=0.7:0.1:0.2$ である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$M_w = 2.2 \times 10^3$$

$$M_n = 1.2 \times 10^3$$

粘度(25°C) : $1.1 \times 10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm):

-0.4~0.4(br, 4H), 4.2~4.7(br, 3H), 5.4~6.2(br, 1H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ δ (ppm):

-89~-82(br, 1Si), -70~-63(br, 0.15Si), -12~-5(br, 0.29Si)

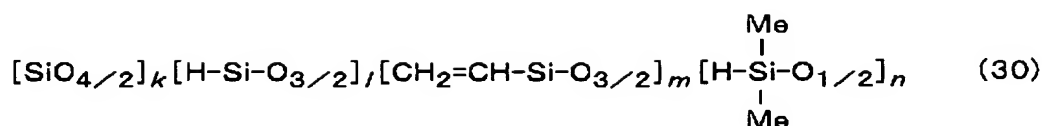
[0107] 実施例3-3において得られた珪素含有高分子化合物(Q3)は、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素等の有機溶媒に溶解した。

[0108] 実施例3-4

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、テトラエトキシシラン25.0g(0.12モル)、トリエトキシシラン14.8g(0.09モル)、ビニルトリメトキシシラン4.4g(0.03モル)、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン4.0g(0.03モル)及びトルエン37.0gを加え、70°Cで加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。その後、実施例3-1と同様にして、分離、濃縮により、珪素含有高分子化合物(Q4)16.9gを得た。収率は92%であった。

[0109] 上記珪素含有高分子化合物(Q4)の物性は、次の通りであり、下記式(30)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。

[化22]



[式中、k:l:m:n=0.4:0.3:0.1:0.2である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$M_w = 5.8 \times 10^3$$

$$M_n = 2.2 \times 10^3$$

粘度(25℃) : $1.2 \times 10^1 \text{Pa}\cdot\text{s}$ $^1\text{H-NMR}$ δ (ppm):

-0.4~0.4(br, 4H), 4.2~4.7(br, 1.6H), 5.4~6.2(br, 1H)

 $^{29}\text{Si-NMR}$ δ (ppm):-112~-105(br, 1Si), -89~-82(br, 0.75Si), -70~-63(br, 0.25Si),
-12~-5(br, 0.49Si)

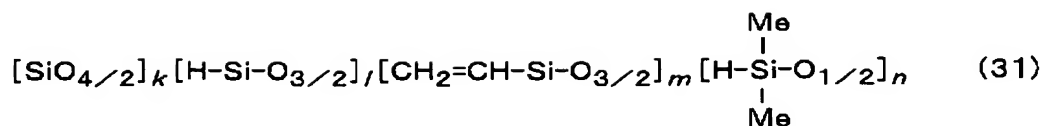
[0110] 実施例3-4において得られた珪素含有高分子化合物(Q4)は、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素等の有機溶媒に溶解した。

[0111] 実施例3-5

攪拌機、還流管、滴下ロート及び温度計を備えた四つ口フラスコに、テトラエトキシシラン37.5g(0.18モル)、トリエトキシシラン4.9g(0.03モル)、ビニルトリメトキシシラン4.4g(0.03モル)、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン4.0g(0.03モル)及びトルエン37.0gを加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g及びエタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下し、反応させた。その後、実施例3-1と同様にして、分離、濃縮により、珪素含有高分子化合物(Q5)17.7gを得た。収率は94%であった。

[0112] 上記珪素含有高分子化合物(Q5)の物性は、次の通りであり、下記式(31)で表される珪素含有高分子化合物であることを確認した。

[化23]



[式中、k:l:m:n=0.6:0.1:0.1:0.2である。]

分子量(GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算):

$$M_w = 8.2 \times 10^3$$

$$M_n = 3.2 \times 10^3$$

粘度(25℃) : $2.3 \times 10^1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm):

-0.4~0.4 (br, 4H), 4.2~4.7 (br, 1H), 5.4~6.2 (br, 1H)

$^{29}\text{Si-NMR}$ δ (ppm):

-112~-105 (br, 1Si), -89~-82 (br, 0.17Si), -70~-63 (br, 0.16Si),
-12~-5 (br, 0.50Si)

[0113] 実施例3-5において得られた珪素含有高分子化合物(Q5)は、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素等の有機溶媒に溶解した。

[0114] 6. 耐熱性樹脂組成物の調製及び評価

実施例3-6

実施例3-1で得られた珪素含有高分子化合物(Q1)10gと塩化白金酸1mgとを、室温で5分間攪拌した後、120℃で1時間加熱した。これにより、樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物の溶解性を、低級アルコール、ケトン等により調べたところ、不溶であった。

また、この樹脂組成物の熱重量測定を行ったところ、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分で25℃から1,000℃まで加熱したときの重量損失率は、1.2%であった。空気雰囲気下、同条件で加熱したときの重量損失率は、2.3%であった(表7参照)。

更に、DSCによると、500℃まで温度範囲において、ガラス転移点と見られる挙動は、はっきりとは確認されなかった。

尚、表7における「不溶不融」は、有機溶媒に不溶であり、加熱しても熔融しない性

質であることを意味する。

[0115] 実施例3-7-3-10

実施例3-2-3-5で得られた珪素含有高分子化合物(Q2)～(Q5)について、実施例3-6と同様にして樹脂組成物を調製し、同様の評価を行った。その結果を表7に示す。

[0116] [表7]

表7

		珪素含有 高分子 化合物	性状 (120℃1時間 加熱後)	窒素雰囲気下、 1000℃における 熱重量損失率	空気雰囲気下、 1000℃における 熱重量損失率
実 施 例	3-6	(Q1)	不溶不融	1.2%	2.3%
	3-7	(Q2)	不溶不融	3.7%	6.4%
	3-8	(Q3)	不溶不融	1.6%	2.7%
	3-9	(Q4)	不溶不融	1.3%	2.2%
	3-10	(Q5)	不溶不融	1.8%	2.5%

[0117] 7. 耐熱性皮膜の製造及び評価

実施例3-11

実施例3-1で得られた珪素含有高分子化合物(Q1)0.1gにテトラヒドロフラン0.9gを加え、樹脂溶液を調製した。

その後、この樹脂溶液を、直径3インチのシリコンウエハ上に、回転数1,000rpmで30秒間スピンコートした。次いで、直ちに110℃で10分間加熱し、膜厚0.5 μ mの皮膜を得た。この皮膜はクラックのない平滑な膜であった。また、得られた皮膜を、400℃×30分及び700℃×30分の各条件で加熱したところ、クラックは発生しなかった(表8参照)。尚、表8の皮膜の状態を示す欄において、クラックが発生しなかった場合に「○」、クラックが発生した場合に「×」と表示した。

[0118] 実施例3-12-3-15

実施例3-2-3-5で得られた珪素含有高分子化合物(Q2)～(Q5)について、実施例3-11と同様にしてシリコンウエハ上に、皮膜を形成させ、同様の評価を行った。その結果を表8に示す。

[0119] [表8]

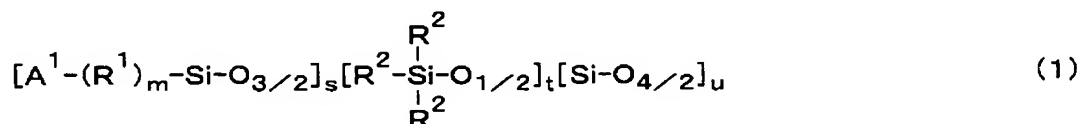
表8

		珪素含有 高分子 化合物	皮膜の膜厚	皮膜の状態		
				110℃10分 加熱後	400℃30分 加熱後	700℃30分 加熱後
実施例	3-11	(Q1)	0.8 μ m	○	○	○
	3-12	(Q2)	1.0 μ m	○	○	○
	3-13	(Q3)	0.5 μ m	○	○	○
	3-14	(Q4)	0.7 μ m	○	○	○
	3-15	(Q5)	0.9 μ m	○	○	○

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で表され、重量平均分子量が500～500,000であるアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物。

[化1]



[式中、 A^1 は水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 m は0又は1、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基(1分子中の R^2 は同種でも2種以上の異種の組み合わせあってもよい。)、 s 及び u は正の数であり、 t は0又は正の数であって、 $0 \leq t/(s+u) \leq 1$ 且つ $0 < u/s \leq 5$ である。]

- [2] 上記一般式(1)において、 $0 \leq t/(s+u) \leq 0.2$ 且つ $0.2 \leq u/s \leq 5$ であり、室温において固体である請求項1記載のアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物。

- [3] 上記一般式(1)で表されるアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物の製造方法であって、下記一般式(2)で表される加水分解性基含有オルガノシラン s モル、下記一般式(3)で表される加水分解性基含有オルガノシラン t モル及び下記一般式(4)で表される加水分解性基含有珪素化合物 u モル[但し、 s 及び u は正の数であり、 t は0又は正の数であって、 $0 \leq t/(s+u) \leq 1$ 且つ $0 < u/s \leq 5$ である。]を、加水分解共縮合反応させることを特徴とするアルカリ可溶性珪素含有高分子化合物の製造方法。



[式中、 A^1 は水酸基を有するかもしくはアルコキシ基を有するフェニル基、 R^1 は炭素数1～4のアルキレン基、 M^1 は加水分解性基、 m は0又は1である。]

[化2]



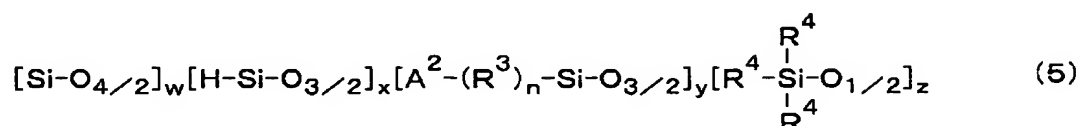
[式中、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基、 M^2 は加水分解性基である。]



[式中、 M^3 は加水分解性基である。]

- [4] 下記一般式(5)で表され、重量平均分子量が500～500,000であるケイ素含有高分子化合物。

[化3]



[式中、 A^2 は炭素-炭素不飽和基を有する炭素数2～10の有機基、 R^3 は炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20の2価の芳香族基もしくは炭素数3～20の2価の脂環式基、 n は0又は1、 R^4 はH原子もしくは炭素数1～10のアルキル基(1分子中の R^4 は同種でも2種以上の異種の組み合わせあってもよい。)、 x 、 y は正の数であり、 w 、 z は0又は正の数であって、 $0 \leq z/(w+x+y) \leq 2$ 且つ $0.01 \leq y/(w+x) \leq 5$ である。]

- [5] 請求項4記載のケイ素含有高分子化合物におけるSi原子に結合するH原子と、請求項4記載のケイ素含有高分子化合物の他の化合物における炭素-炭素不飽和基との反応によるヒドロシリル化重合体を含有する耐熱性樹脂組成物。
- [6] 窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 25°C から $1,000^\circ\text{C}$ まで加熱したときの重量損失率が5%以下である請求項5記載の耐熱性樹脂組成物。
- [7] 請求項4記載のケイ素含有高分子化合物の有機溶媒溶液を基材上に展開してなる被膜を熱ヒドロシリル化反応により硬化させた耐熱性皮膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G77/14, G03F7/075, C08G77/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G77/00-77/62, G03F7/075, C08L83/00-83/16, C09D183/00-183/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-245792 A (Mitsubishi Electric Corp.), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims 1 to 5; examples 7, 13, 20 & US 5859162 A	4-7 1-3
X A	JP 2001-288267 A (Mitsubishi Electric Corp.), 16 October, 2001 (16.10.01), Claims 1 to 8; examples 2, 7 & US 6399733 B1	4-7 1-3
X A	JP 6-128378 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 10 May, 1994 (10.05.94), Claims 1 to 2; example 4 (Family: none)	4-7 1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 September, 2004 (14.09.04)Date of mailing of the international search report
28 September, 2004 (28.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010853

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6596404 B1 (Dow Corning Corp.), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims 1 to 25; examples 3-2 (table 4) & EP 1412435 A2 & WO 03/011945 A2	1-7
A	JP 5-323612 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 07 December, 1993 (07.12.93), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-7
A	JP 1-123229 A (Toray Silicone Co., Ltd.), 16 May, 1989 (16.05.89), Claims & EP 315954 A2 & US 4985342 A	1-7
A	JP 4-184444 A (Fujitsu Ltd.), 01 July, 1992 (01.07.92), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-7
A	JP 1-292036 A (Toray Silicone Co., Ltd.), 24 November, 1989 (24.11.89), Claims 1 to 2 & EP 342648 A2 & US 4946921 A	1-7
A	JP 9-249749 A (Fujitsu Ltd.), 22 September, 1997 (22.09.97), Claims 1 to 9 (Family: none)	1-7
P,A	JP 2003-255546 A (Fujitsu Ltd., Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims 1 to 10 & US 2003/0211407 A1	1-7
P,A	JP 2004-161867 A (Toa Gosei Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-7
A	JP 6-148895 A (Toray Industries, Inc.), 27 May, 1994 (27.05.94), Example 3 (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010853

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The relationship between the "alkali-soluble silicon-containing polymer" of claims 1-2 and the "process for producing an alkali-soluble silicon-containing polymer" of claim 3 is a "compound/process for production thereof" relationship. The two subject matters are hence considered to comply with the requirement of unity of invention. <First invention>

Separately from this, a matter common among the "silicon-containing polymer" of claim 4, the "heat-resistant resin composition" of claims 5 and 6, and the "heat-resistant film" of claim 7 is the "silicon-containing polymer" of claim 4. They are considered to comply with the requirement of unity of (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010853

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

invention. <Second invention>

However, the "alkali-soluble silicon-containing polymer" in the first invention and the "silicon-containing polymer" in the second invention differ in chemical structure, and no common matter can be found between these.

Consequently, the first invention and the second invention do not comply with the requirement of unity of invention. Therefore, the number of inventions in this application is 2.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2004/010853

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08G 77/14, G03F 7/075,
C08G 77/20,

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08G 77/00-77/62, G03F 7/075, C08L 83/00-83/16,
C09D 183/00-183/16,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L
CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 8-245792 A (三菱電機株式会社) 1996.09.24, 請求項1~5, 実施例7, 実施例13, 実施例20 & US 5859162 A	4-7 1-3
X A	J P 2001-288267 A (三菱電機株式会社) 2001.10.16, 請求項1~8, 実施例2, 実施例7 & US 6399733 B1	4-7 1-3
X A	J P 6-128378 A (旭化成工業株式会社) 1994.05.10, 請求項1~2, 実施例4 (ファミリーなし)	4-7 1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.09.2004

国際調査報告の発送日

28.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . . . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6 5 9 6 4 0 4 B 1 (Dow Corning Corporation) 2 0 0 3 . 0 7 . 2 2 , claim 1~25, Example No. 3-2 (TABLE 4) & EP 1 4 1 2 4 3 5 A 2 & WO 0 3 / 0 1 1 9 4 5 A 2	1-7
A	JP 5-323612 A (沖電気工業株式会社) 1993.12.07, 請求項1~6 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 1-123229 A (トーレ・シリコン株式会社) 1989.05.16, 特許請求の範囲 & EP 3 1 5 9 5 4 A 2 & US 4 9 8 5 3 4 2 A	1-7
A	JP 4-184444 A (富士通株式会社) 1992.07.01, 請求項1~2 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 1-292036 A (トーレ・シリコン株式会社) 1989.11.24, 請求項1~2 & EP 3 4 2 6 4 8 A 2 & US 4 9 4 6 9 2 1 A	1-7
A	JP 9-249749 A (富士通株式会社) 1997.09.22, 請求項1~9 (ファミリーなし)	1-7
PA	JP 2003-255546 A (富士通株式会社、 住友化学工業株式会社) 2003.09.10, 請求項1~10 & US 2003/0211407 A1	1-7
PA	JP 2004-161867 A (東亜合成株式会社) 2004.06.10, 請求項1~6 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 6-148895 A (東レ株式会社) 1994.05.27, 実施例3 (ファミリーなし)	1-7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-2における「アルカリ可溶性珪素含有高分子化合物」と、請求の範囲3における「アルカリ可溶性珪素含有高分子化合物の製造方法」とは、化合物とその製法との関係にあるので、両者は単一性を有するものと解される。＜第一発明＞

これとは別に、請求の範囲4における「ケイ素含有高分子化合物」と、請求の範囲5-6における「耐熱性樹脂組成物」と、請求の範囲7における「耐熱性皮膜」とは、請求の範囲4における「ケイ素含有高分子化合物」を共通事項としており、これらは単一性を有するものと解される。＜第二発明＞

しかし、第一発明における「アルカリ可溶性珪素含有高分子化合物」と、第二発明における「ケイ素含有高分子化合物」とは、化学構造が異なり、共通事項を見出すことはできない。

したがって、上記第一発明と上記第二発明とは単一性の要件を満たしていないので、この出願の発明の数は二発明となる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。